

Reducing residual monomer content of e.g. acrylic polymer dispersions

Patent number: DE19741188
Publication date: 1999-03-25
Inventor: RUPANER ROBERT DR [DE]; DOBBELAAR JOHANNES DR [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- **international:** C08F6/06
- **european:** C08F6/00D
Application number: DE19971041188 19970918
Priority number(s): DE19971041188 19970918

Abstract of DE19741188

Post-polymerisation reduction of the residual monomer content of an aqueous polymer dispersion comprises adding an initiator or an oxidation component of a redox system. The initiator or oxidation component is a long-chain compound which is a surface-active initiator (inisurf) with a hydroperoxide, peroxy or azo group or a surface-active hydroperoxide- or peroxy-group-containing compound.-
DETAILED DESCRIPTION - Post-polymerisation reduction of the residual monomer content of an aqueous polymer dispersion obtained by free radical polymerisation of olefinically-unsaturated monomers comprises adding an initiator or an oxidation component of a redox system (together with a reduction component and optionally catalytic metal ions in the latter case), the added initiator or oxidation component being a long-chain compound which is: - (A) a long-chain, surface-active initiator (inisurf) with a hydroperoxide, peroxy or azo group, or - (B) a long-chain, surface-active hydroperoxide- or peroxy-group-containing compound obtained (optionally in situ) by oxidation of optionally modified autooxidizable olefinically-unsaturated fatty acids, fatty acid compounds, fatty alcohols or hydrocarbons.TF - **TECHNOLOGY FOCUS** - **POLYMERS** - Preferred materials: Both (A) and (B) contain at least 12C.- The azo group-containing (A) compounds are obtained by coupling a long-chain hydrophobic paraffin residue with an azo compound and the hydroperoxide- or peroxy-group-containing (A) compounds are reaction products of hydroperoxides or H₂O₂ with cyclic anhydrides of carboxylic or sulfonic acids containing an at least 12C paraffin hydrophobic group.- Typical (A) include reaction products of 1 mol. azobutyric acid diamidine dihydrochloride and 2 mols. tetradecylsulphonyl chloride (EP65136) and the equimolar tetradecylsuccinic anhydride/tert. butyl hydroperoxide reaction products of EP569778.- (B) are obtained by oxidation of autooxidizable fatty-acids or-alcohols which have been adducted with 2-20 mol ethylene oxide and which have also optionally been finally modified by sulfation

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 41 188 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 6/06

⑳ Aktenzeichen: 197 41 188.6
㉔ Anmeldetag: 18. 9. 97
㉕ Offenlegungstag: 25. 3. 99

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉓ Erfinder:
Rüpaner, Robert, Dr., 67158 Ellerstadt, DE;
Dobbelaar, Johannes, Dr., 67157 Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts in wässrigen Polymerdispersionen

⑤⑦ Zur effektiven Verminderung des Restgehalts an schwer wasserlöslichen Monomeren in einer wässrigen Polymerdispersion wird diese durch Zugabe eines bestimmten Initiators oder eines Redoxinitiatorsystems und ggf. katalytisch wirksamer Metallionen nachbehandelt. Als Initiator bzw. Oxydationskomponente des Redoxinitiatorsystems werden dabei langkettige, oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt, die (a) langkettige, oberflächenaktive Initiatoren mit einer Hydroperoxid-, Peroxo- oder Azogruppe (sogenannte Inisurfs) oder (b) langkettige, Hydroperoxid- oder Peroxogruppen enthaltende Verbindungen sind, die durch Oxydation bzw. Autoxydation von ggf. modifizierten autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäurenverbindungen (wie trocknenden Ölen), Fettalkoholen oder Kohlenwasserstoffen hergestellt sind. Die Verbindungen (a) und (b) bewirken bei Erhöhung der Dispersionsstabilität eine wirksame Absenkung auch sehr kleiner Mengen an hydrophoben Restmonomeren, sind biozid, schwerflüchtig und nicht geruchsbildend.

DE 197 41 188 A 1

DE 197 41 188 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts in wäßrigen Polymerdispersionen unter Zusatz von bestimmten langkettigen Initiatoren.

5 Wäßrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymerfeststoffgehalt von insbesondere 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der Ausgangsmonomeren einen unerwünschten Anteil an freien Monomeren ("Restmonomeren"). Auch aus toxi-

10 Es ist eine Reihe von Verfahren bekannt, den Gehalt an Restmonomeren dadurch zu mindern, daß Reaktanten zugefügt werden, die mit den Restmonomeren unter Adduktbildung reagieren. Manche der Addukte sind bei höheren Temperaturen aber instabil und spalten flüchtige Verbindungen wie Aceton, Formaldehyd oder Butanol ab, beeinflussen nachteilig den Geruch der Produkte oder führen zu Verfärbungen der Polymerfilme. Dies ist umso nachteiliger, als heute bei der Vermarktung in steigendem Umfang gefordert wird, daß die Polymerdispersionen bei ihrer Verwendung für z. B. Vlies-

15 stoffverklebungen, Teppichrückenbeschichtungen oder Klebstoffkaschierungen auch bei den angewandten Trocknungsbedingungen keine flüchtigen Verbindungen freisetzen oder sich verfärben. Auch kann ein Zusatz an Addukte bildenden niedermolekularen Verbindungen infolge des Elektrolytzusatzes zur Herabsetzung der Stabilität der Dispersion oder der Bildung von Mikrokoagulat führen.

Werden zur Verminderung des Restmonomergehalts die wäßrigen Polymerdispersionen durch Zugabe von Redox-

20 initiatoren bei höheren Temperaturen behandelt, werden im allgemeinen wäßrige Initiatorlösungen verwendet, die insbesondere bei Restmonomeren mit sehr geringer Wasserlöslichkeit in ihrer Effektivität der Absenkung des Restmonomergehalts oft sehr zu wünschen übrig lassen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einem Verfahren Restmonomere, auch wenn sie nur in geringer Menge vorliegen und/oder nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, wirksam in wäßrigen Polymerdi-

25 dispersionen zu vermindern, ohne das kolloide System durch Koagulatbildung oder Geruchsbildung nachteilig zu verändern.

Es wurde nun gefunden, daß dies möglich ist, wenn langkettige Initiatoren verwendet werden, die oberflächenaktive Initiatoren (Inisurfs) oder oberflächenaktive Hydroperoxid- oder Peroxidgruppen enthaltende autoxydierte Fettsäurever-

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts in einer durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellten wäßrigen Polymerdispersion durch Nachbehandlung der Polymerdispersion unter Zugabe einer wirksamen Menge eines Initiators oder einer oxydativen Initiatorkomponente eines Redoxinitiatorsystems, wobei in letzterem Fall zusätzlich ein Reduktionsmittel für das Redoxinitiatorsystem und ggf. katalytisch wirksame Metallionen zugegeben werden, das dadurch gekennzeichnet ist,

35 daß als Initiator oder oxydative Initiatorkomponente mindestens eine langkettige Verbindung verwendet wird, die darstellt

(a) einen langkettigen, oberflächenaktiven Initiator mit mindestens einer Hydroperoxid-, Peroxo- oder Azogruppierung, oder

40 (b) eine langkettige, oberflächenaktive, Hydroperoxid- oder Peroxogruppen enthaltende, durch Oxydation von ggf. modifizierten autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen, Fettalkoholen oder Kohlenwasserstoffen hergestellte Verbindung, wobei diese ggf. auch in situ gebildet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den initiiierenden Hydroperoxid-, Peroxid- oder Azogruppen enthaltenden lang-

45 kettigen Verbindungen erlaubt es, einen thermisch aktiven Initiator einzusetzen oder mit einer peroxidischen Komponente ein Redoxinitiatorsystem unter Zugabe eines Reduktionsmittels und ggf. Metalkatalysatoren aufzubauen. Die verwendeten langkettigen Initiatoren haben Tenseideigenschaften. Sie können in Wasser gelöst vorliegen oder lassen sich leicht emulgieren, ggf. unter Zusatz eines Cotensides. In derartigen wäßrigen Formulierungen sind sie leicht dosierbar und führen nach der Zudosierung statt zu einer Beeinträchtigung zu einer Erhöhung der kolloidalen Stabilität der Polymerdispersionen. Obwohl bekannt ist, daß die langkettigen oberflächenaktiven Initiatoren (a) eine geringe Effizienz als

50 Polymerisationsinitiatoren einer Hauptpolymerisation aufweisen, bewirken sie beim erfindungsgemäßen Nachbehandlungsverfahren eine effektive Minderung des Restmonomergehalts auch von schwer in Wasser löslichen Restmonomeren.

Unter schwer in Wasser löslichen Monomeren werden dabei solche verstanden, deren Wasserlöslichkeit bei 25°C kleiner als 30 g pro Liter beträgt. Beispiele solcher schwer in Wasser löslicher Monomere sind z. B. Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Butadien, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren bzw. Initiatorkomponenten lassen sich infolge ihrer Grenzflächenaktivität nicht nur leicht in der Dispersion verteilen, sie absorbieren auch leicht auf den Dispersionspartikeln und lassen sich in die Grenzschicht der Dispersionspartikel einbauen. So ermöglichen sie eine einfache Lösung eines Hauptproblems einer chemischen Nachbehandlung einer wäßrigen Polymerdispersion, nämlich den effektiven Transport der Radikale bzw. der Vorstufen davon zu der Oberfläche der dispergierten Polymeren bzw. Monomeren. Im Unterschied zu einer Hauptpolymerisation sind bei einer Nachbehandlung zur radikalischen Monomerenminderung bevorzugt 98 bis 99 Gew.-% der Monomeren umgesetzt und nicht mehr viele Monomermoleküle vorhanden. Daher wird ein Radikaleintritt in die Dispersionspartikel mangels wachsender und so immer hydrophober werdender Oligomerradikale immer

60 schwieriger. Ein erneuter Radikalzerfall in der Wasserphase der Dispersion, wie er für den Zusatz von Initiatoren wie Natriumperoxid oder von üblichen Redoxsystemen typisch ist, ist wenig wirkungsvoll für die Minderung von hydrophoben Restmonomeren, da die in der Wasserphase gebildeten Radikale im wesentlichen zu unreaktiven Endprodukten kombinieren oder uneffektive Nebenreaktionen eingehen. Das führt nicht zu einer Abreaktion der hydrophoben Restmonome-

65

ren.

Oberflächenaktive Initiatoren (a) mit mindestens einer Hydroperoxid-, Peroxo- oder Azogruppe sind bekannt. Einen Überblick über diese Verbindungen, die Inisurfs (initiator + surfactant) genannt werden, geben z. B. A. Guyot und K. Tauer in Adv. Polymer Sci., Vol. 111, Seiten 54–64, und K. Tauer in Polymer News 1995, Vol. 20, Seiten 342–347. Oberflächenaktive Peroxide und Hydroperoxide, ihre Herstellung und Verwendung als Initiatoren in der Hauptpolymerisation von Monomeren (nicht aber für die Nachbehandlung zur Entfernung von Restmonomeren) sind z. B. in EP-B 569778 und der PCT-Patentanmeldung WO 94/06269, oberflächenaktive Azoinitiatoren in den EP-B 065136 und EP-B 65661 beschrieben. Inisurfs haben sowohl emulgierende als auch aktivierende Eigenschaften. Für die emulgierende Wirkung ist eine bestimmte Mindestlänge des gestreckten Moleküls erforderlich, die meist über 10, insbesondere über 14 Ketten-C-Atomen liegt. Diese Anteile können hydrophob sein, wie ein Paraffinrest, oder hydrophil, wie ein Polyethylenoxid-Rest. Vorteilhaft ist, in die Inisurf-Moleküle z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppen einzubauen. Nach dem Zerfall des Inisurf-Moleküls werden die Initiatorbruchstücke mit den z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppen in das Oligomere oder Polymere eingebaut und tragen zur Stabilität der Latexteilchen bei. Auch das Umgekehrte kann prinzipiell stattfinden: Die Inisurfs liegen an den Phasengrenzflächen adsorbiert vor und können durch Temperaturerhöhung, durch längeres Halten bei Reaktionstemperatur oder durch Zugabe von Reduktionsmitteln Radikale bilden.

Bevorzugte Inisurfs lassen sich durch Verknüpfung von langkettigen, z. B. 10 bis 18 C-Atome enthaltenden Paraffinresten mit Azoverbindungen herstellen, wie Paraffinsulfochloriden oder -disulfonsäuredichloriden mit ein oder zwei Iminoether- oder Amidgruppen enthaltenden Azoverbindungen (vgl. EP-B 065136). Bevorzugte Inisurfs mit Hydroperoxid- oder Peroxogruppen lassen sich durch Umsetzung von Hydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid mit cyclischen Säureanhydriden von Carbonsäuren oder Sulfonsäuren mit 12 bis 30 C-Atomen, insbesondere Bernsteinsäureanhydrid, das am C2-Atom einen Alkylrest mit mindestens 8 C-Atomen trägt. Die Anhydride werden in etwa äquimolaren Mengen mit Wasserstoffperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert. Amylhydroperoxid oder Pinanhydroperoxid in einem geeigneten Lösungsmittel, das sich bei höchstens 50°C im Vakuum destillieren läßt, umgesetzt (vgl. EP-B 569778).

Verbindungen (b) sind Hydroperoxid- oder Peroxogruppen enthaltende, durch Oxydation bzw. Autoxydation von autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen, Fettalkohole oder Kohlenwasserstoffen, die durch Reaktion mit hydrophilen oder hydrophoben Resten in ihrer Oberflächenaktivität verstärkt worden sein können, hergestellte langkettige Verbindungen. Die für die Oxydation bzw. Autoxydation verwendeten autoxydierbaren Substrate sind Fettsäureverbindungen wie Glyceride und in der Technik als lufttrocknende Öle, trocknende Fette und Öle oder drying oils bekannt und werden z. B. für die Herstellung von trocknenden Alkydharzen verwendet. Geeignete trocknende Fette und Öle sind insbesondere Holzöl, Tallöl, Tungöl, Saffloröl, Lallementiaöl, Leinöl, Oiticicaöl, Perillaöl, Mohnöl, Sesamöl, Nußöl, Hanföl oder Ricinenöl. Diese trocknenden Fette und Öle enthalten insbesondere über Estergruppierungen gebundene aliphatische, olefinisch ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 30, bevorzugt 15 bis 25 C-Atomen und einer Jodzahl von über 80 und bevorzugt über 120, wobei man je nach der Lage der C=C-Doppelbindungen im Fettsäurerest Isolenöle und Konjugenöle unterscheidet. Aus den Fetten oder Ölen werden durch Fettspaltung die autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, deren Derivate sowie die autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettalkohole gewonnen.

Autoxydierbare Fette, fette Öle sowie autoxydierbare Fettsäuren, Fettalkohole und Kohlenwasserstoffe sowie die Autoxydation sind in der einschlägigen Fachliteratur vielfach beschrieben (vgl. z. B. H. Wexler, Chem. Reviews 64(1964) No. 6, 591–611; M. Dyk, Farbe und Lack 67(1961) Nr. 7, 442–447; H.P. Kaufman, Fette, Seifen, Anstrichmittel 59(1957) Nr. 3, 153–162; N.A. Porter, Acc. Chem. Res. 1986, (19) 262–268; P. Höhle, 19. FATIPEC IV(1988) 173–185 oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A9, 55–69).

Als geeignete autoxydierbare Fettsäuren, Fettalkohole und Kohlenwasserstoffe seien genannt Ölsäure, Linolensäure, Linolsäure, Ricinensäure, Elaidinsäure, Sojaölfettsäure, Frucasäure, Erucasäure, Arachidonsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinensäure, Oleylalkohol, sowie trocknende Fettsäuren und Fettalkohole, die durch Konjugierung oder Iomerisierung der natürlichen Fettsäuren erhalten wurden.

Oft hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die oberflächenaktiven Eigenschaften der Fettsäureverbindungen, Fettsäuren und insbesondere der Fettalkohole durch Modifizierung des Moleküls unter Kettenverlängerung durch Anlagerung hydrophober und insbesondere hydrophiler Gruppierungen wie von ggf. sulfatierten Polyethylenoxidresten mit 2 bis 20 Molen Ethylenoxid zu verstärken, sofern dadurch die Autoxydierbarkeit der Verbindungen nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Die autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen, Fettalkohole, Kohlenwasserstoffe oder deren Modifizierungsprodukte werden oxydiert bzw. autoxydiert. Unter den vielfach beschriebenen Verfahren der Autoxydation wird der radikalische Umsatz der autoxydierbaren ungesättigten Verbindungen mit Sauerstoff, ggf. zur Reaktionsbeschleunigung unter Zugabe von Radikalinitiatoren verstanden, wobei Hydroperoxid- bzw. Peroxogruppen in die Verbindungen eingeführt werden. So können die ungesättigten Fettsäuren, trocknenden Öle, Fettalkohole, Kohlenwasserstoffe oder deren modifizierte Verbindungen leicht in Gegenwart von Sauerstoff und Persulfaten autoxydiert werden. Im technischen Maßstab erfolgt die Autoxydation durch Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder Ozon durch die autoxydierbare Verbindung oder deren Lösung in einem inerten organischen Lösungsmittel, in Wasser oder überkritischem Gas; wie Kohlendioxid, oder in einer tensidhaltigen Lösung bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen. Dabei ist die Mitverwendung eines Radikalstarters wie von zugesetzten Perverbindungen, wie Persulfaten, zur Beschleunigung der Autoxydation von Vorteil. In vielen Fällen hat sich auch die an sich bekannte Zugabe von katalysierend wirkenden Metallionen, wie von Kobalt-, Eisen-, Vanadin- oder Chromionen. Bewährt hat sich auch der Zusatz von Substanzen, die eine oxydative Spaltung der C=C-Doppelbindungen unterdrücken, wie von Borsäure.

Die bevorzugten Verbindungen (a) und (b) sind wasserlöslich, wasserdispersierbar bzw. in Emulgatorlösungen auflösbar und werden als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Formulierungen für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen sind oberflächenaktiv, wenn z. T. auch nur im begrenzten Umfang, können für sich oder in Mischung mit anderen Emulgatoren der wäßrigen Polymerdispersion zugefügt werden. Bei Mi-

schungen erhöhen die Mischmizellen die chemische Stabilität, und die Mischungen erlauben eine leichte und genaue Dosierung bei geringer Wirkstoffkonzentration.

Der Zerfall der Peroxo-Verbindungen und Azoverbindungen in die wirksamen Initiatorbruchstücke kann allein thermisch bewirkt werden, z. B. durch Erwärmen der mit dem Initiator vermischten Polymerdispersion auf eine wirksame
5 Zerfallstemperatur des Initiators oder durch allmähliche Zugabe der Initiatoren zu einer auf die Initiatorzerfallstemperatur erwärmten Polymerdispersion. Die Reaktionstemperatur wird dabei von der Halbwertszeit der verwendeten Initiatoren bei der entsprechenden Reaktionstemperatur mitbestimmt und liegt im allgemeinen bei 60 bis 150°C, insbesondere bei 60 bis 120°C, wobei ggf. unter Druck gearbeitet wird.

Bei Hydroperoxidgruppen enthaltenden langkettigen Verbindungen (a) und/oder (b) werden diese mit Vorteil in die
10 Polymerdispersion wirksam eingebracht und dann wird zur Bildung des Redoxsystems das Reduktionsmittel allmählich, portionsweise oder kontinuierlich, zugegeben. Auch die umgekehrte Verfahrensweise oder die gleichzeitige allmähliche Zugabe der beiden Redoxinitiatorkomponenten ist möglich, wobei diese in letzterem Fall aber an unterschiedlichen Orten oder Zonen der Polymerdispersion zugegeben werden sollten. Im Fall der Anwendung von Redoxinitiatorsystemen liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen bei 20 bis 120, bevorzugt bei 30 bis 100°C. Die Menge an zugesetzten Initiatorverbindungen (a) und/oder (b) liegt im allgemeinen bei 0,05 bis 10 und insbesondere bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen
15 auf die zur Hauptpolymerisation verwendete Gesamtmonomerenmenge, die bei Beginn der Nachbehandlung zur Restmonomerenminderung der Summe von Polymermenge und Restmonomerenmenge entspricht.

Obwohl autoxydierbare Fettsäurederivate zur Herstellung lufttrocknender wäßriger Polymerdispersionen verwendet wurden (siehe z. B. Angew. makromol. Chemie 204(1993)127-137, DE-A 40 04 651, EP-A 437743), ist die Verwendung
20 ihrer Autoxydationsprodukte als Initiator oder Initiatorkomponente zur Absenkung von Restmonomeren in auspolymerisierten Polymerisatdispersionen, in denen mindestens 95 Gew.-% und insbesondere mindestens 99 Gew.-% der eingesetzten Gesamtmonomeren bereits umgesetzt worden sind, nicht bekannt. Wie oben dargelegt, sind im auspolymerisierten System, wo nur noch wenig Monomere vorhanden sind, die Reaktionsverhältnisse in keiner Weise vergleichbar mit den Reaktionsverhältnissen bei der vorangegangenen Hauptpolymerisation, wo eine große Menge an Monomeren und
25 wachsenden hydrophoben Oligomerradikalen vorhanden ist.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Initiatorverbindungen wirken kaum in der Wasserphase, sondern liegen an die Dispersionspartikel adsorbiert oder sogar in die Dispersionspartikel eindiffundiert vor. Daher können effektiv auch stark wasserunlösliche Restmonomere wie 4-Vinyl-cyclohexen oder 4-Phenylcyclohexen von den Initiatoren
30 angegriffen und in geruchsärmere Reaktionsprodukte überführt werden. Andererseits greifen sie daher Zusätze in der Wasserphase nicht an, wie z. B. als Konservierungsmittel zugesetzte Isothiazolone. Nach der Radikalreaktion der Hydroperoxidgruppen enthaltenden Initiatorverbindungen (b) werden diese noch hydrophober und wirken nach dem Eindiffundieren in die Latexteilchen dort weichmachend. An der Filmgrenzfläche zur Luft verursachen vorhandene Initiatorkomponenten (b) durch den bekannten Trockeneffekt eine Verminderung der Klebrigkeit. Die oxidierenden bzw. radikalbildenden erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren schädigen Mikroorganismen und entfalten somit eine biozide Wirkung.
35 Sie erniedrigen die Schaumbildung von den Polymerdispersionen, sind schwerflüchtig und nicht geruchsbildend. Ein weiterer Vorteil ist die effektive Nachwirkzeit, da an den Dispersionspartikeln adsorbierte Hydroperoxide langsam zerfallen und dann Monomere, die sich bevorzugt in der äußeren Grenzschicht der Partikel aufhalten, verbrauchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wäßrigen Dispersionsen von Copolymerisaten, von Acrylaten und Methacrylaten, Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit
40 C1-C12-Alkanolen, insbesondere C1-C8-Alkanolen, wobei Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat besonders bevorzugt sind, von Styrol wie Styrol-Butadien- oder Styrol- (Meth)Acrylester-Copolymerisaten und Vinylacetat-Copolymerisaten wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten. Neben den Hauptmonomeren können die für die Polymerisation verwendeten Monomeregemische auch in kleineren Mengen, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge, polare Monomere wie Acrylsäure, Maleinsäure oder deren Anhydrid oder
45 Hydroxyalkyl(meth)acrylate enthalten.

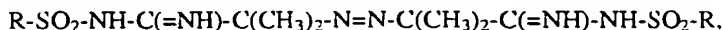
Die Herstellung der erfindungsgemäß nachbehandelten wäßrigen Polymerisatdispersionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, 659 ff. (1957); D. C. Blackley in High Polymer Latexes, Vol. 1, 35 ff. (1966); F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymere, Springer-Verlag, Berlin (1969)). Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators, insbesondere eines Redox-Initiators, sowie in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet gegebenenfalls unter Druck
55 statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiemitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge verwandt.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht. Die in den Beispielen angegebenen Restmonomerenmengen wurden durch Gaschromatographie ermittelt. Die Feststoffgehalte (FG) wurden durch Eintrocknen gravimetrisch bestimmt.
60 Der LD-Wert ist die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe der entsprechenden Polymerdispersion einer Schichtdicke von 25 mm im Vergleich zu reinem Wasser. Die Iodzahl als Maßzahl für den Gehalt an Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen oder Fettalkoholen gibt an, wieviel g Iod von 100 g der Substanz gebunden werden.

I. Herstellung der langkettigen Initiatoren

I.a) Herstellung von Initiator A

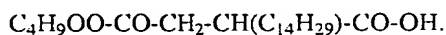
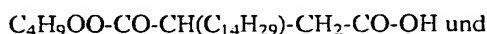
1 Mol Azobuttersäurediamidin-dihydrochlorid wurde mit 2 Mol Tetradecylsulfochlorid $C_{14}H_{29}SO_2Cl$ gemäß Beispiel 1 der EP-A 65 136 umgesetzt. Der erhaltene Initiator vom Typ Inisurf hatte die folgende Struktur



worin $R = C_{14}H_{29}$ bedeutet. 1 g des nicht wasserlöslichen Produktes wurden in 100 g einer 20%igen Lösung eines Natrium C_{14} -Paraffinsulfonats aufgelöst (Initiator A)

I.b) Herstellung von Initiator B

Tetradecylbernsteinsäureanhydrid wurde mit einer äquimolaren Menge an tert.-Butylhydroperoxid gemäß Beispiel 5 der EP-A 569 778 umgesetzt. Das Produkt ist ein Gemisch zweier Isomeren der Formeln



Der langkettige Initiator vom Typ Inisurf wurde als 5%ige wäßrige Lösung seines Natriumsalzes verwendet.

I.c) Herstellung von Initiator C

Analog b) wurde Tetradecylbernsteinsäureanhydrid mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxid in einem Zweiphasensystem von aus Methylenchlorid und Wasser in Gegenwart von Dibenzo-[18]Krone-6 unter Konstanthaltung des pH-Wertes mit Kalilauge umgesetzt. Nach Entfernen des Methylenchlorids im Vakuum wurde das Produkt auf eine Konzentration von 2% verdünnt. Die Lösung wies nach Messung mit dem Ringtensiometer eine Oberflächenspannung von 46 mN/m auf. Der Initiator vom Typ Inisurf ist ein Gemisch von 2 Isomeren, von denen eines die Formel hat: $HOO-CO-CH(C_{14}H_{29})-CH_2-COOK$.

I.d) Herstellung von Initiator D

Eine 5%ige Lösung von 2 g Linolensäure wurde unter stetigem Durchleiten von Sauerstoff und Zutropfen von einer 1%igen Lösung von Benzoylperoxid innerhalb von 3 Stunden autoxydiert. Die erhaltene Lösung wurde vorsichtig im Vakuum konzentriert, mit der berechneten entsprechenden Menge Kaliumhydroxid, 1 mg Dibenzo-[18]Krone-6 in 100 ml Wasser unterschichtet und der Rest des Toluols im Vakuum entfernt. Die trübe Lösung des autoxydierten Fettsäureinitiators wurde erneut auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und mit 100 ml 10%iger wäßriger Natriumlaurylsulfatlösung versetzt.

I.e) Herstellung von Initiator E

Oleylalkohol wurde mit 10 Mol Ethylenoxid umgesetzt, mit Chlorsulfonsäure sulfatiert und mit Natronlauge neutralisiert. Eine 10%ige wäßrige Lösung des so modifizierten ungesättigten Oleylalkohols wurde bei 90°C während 5 Stunden durch kontinuierliches Durchleiten von Sauerstoff und stetiger Zugabe (20 g pro Stunde) einer 3%-igen wäßrigen Lösung von Natriumpersulfat autoxydiert. Nach Beendigung der Persulfatzugabe wurde die Lösung weitere 2 Stunden bei 90°C unter Sauerstoff gehalten.

Die erhaltene Lösung des langkettigen Initiators wurde direkt nach dem Abkühlen verwendet.

II.a) Herstellung der in den Beispielen 1-5 und im Vergleichsversuch 1 behandelten Polymerdispersion PD1

Eine Monomeremulsion ME1 der folgenden Zusammensetzung wurde hergestellt: 1110 g Ethylacrylat, 375 g Methylmethacrylat, 15 g Acrylsäure, 75 g einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Emulgators Em1, der das Natriumsalz eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von 1 Mol Laurylalkohol mit 30 Molen Ethylenoxid darstellt, 37 g einer 20%igen wäßrigen Lösung eines Emulgators Em2, der das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Talgfettalkohol mit etwa 30 Molen Ethylenoxid darstellt, und 610 g Wasser.

Eine Mischung aus 15,0 g einer 30%igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, 15 mg Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und 635 g Wasser sowie 45 g der vorstehend definierten Monomeremulsion ME1 wurden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt und die Polymerisation durch Zugabe von 10 g einer Lösung von 4,5 g Ameisensäure in 200 g Wasser gestartet. Der Rest der Monomeremulsion ME1 wurde kontinuierlich während 120 Minuten und die restliche wäßrige Ameisensäurelösung während 135 Minuten kontinuierlich zudosiert.

Danach wurde der Polymerisationsansatz eine weitere Stunde bei 70°C gerührt. Die Dispersion wurde dann abgekühlt und filtriert. Die Polymerdispersion war koagulatfrei, hatte einen Feststoffgehalt von 49,6%, einen pH-Wert von 2,4 und einen LD-Wert von 67%.

II.b) Herstellung der in den Beispielen 6-10 und im Vergleichsversuch 2 behandelten Polymerdispersion PD2

Es wurde wie in IIa) angegeben verfahren, jedoch anstelle der Monomeremulsion ME1 eine Monomeremulsion ME2 mit der folgenden Zusammensetzung verwendet: 1110 g n-Butylacrylat, 375 g Styrol, 15 g Acrylsäure, 75 g einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Emulgators Em1, der das Natriumsalz eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von 1 Mol Laurylalkohol mit 30 Molen Ethylenoxid darstellt, 37 g einer 20%igen wäßrigen Lösung eines Emulgators Em2, der das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Talgfettalkohol mit etwa 30 Molen Ethylenoxid darstellt, und 610 g Wasser.

Es wurde eine koagulatfreie Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 49,6%, einem pH-Wert von 2,6 und einem LD-Wert von 60% erhalten.

Beispiele 1-5 (B.1-B.5) und Vergleichsversuch 1 (V.1)

Jeweils 300 g der gemäß II a) hergestellten wäßrigen Polymerdispersion PD1 wurden unter Stickstoff auf die in Tab. 1 angegebenen Nachbehandlungstemperaturen (NT) gebracht. Danach wurden die Initiatoren A-E mit den in Tab. 1 angegebenen Wassermengen verdünnt und während 30 Minuten allmählich zudosiert. Bei den Beispielen 3-5 wurde gleichzeitig eine Lösung von 3 g Ascorbinsäure in 30 ml Wasser als Reduktionsmittel R zudosiert. Im Vergleichsversuch 1 (V.1) wurde kein Initiator, sondern lediglich Wasser zugegeben Nach beendeter Zugabe wurde weitere 60 Minuten gerührt, ggf. gekühlt und die behandelte Polymerdispersion durch ein 40 µm Filter filtriert, wobei in allen Fällen kein Rückstand im Filter gefunden wurde. Den abgekühlten filtrierten Polymerdispersionen wurden Proben für die gaschromatische Bestimmung der Restmonomerenmengen (in ppm) an Ethylacrylat (EA), Methylmethacrylat (MMA) und Acrylsäure (AS) entnommen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Beispiel	V.1	B.1	B.2	B.3	B.4	B.5
=====						
Initiator						
Art	kein	A	B	C	D	E
Menge (g)	0	75	15	37	37	7,5

Wasser (g)	100	25	85	33	33	62,5

Nachbeh.						
Temp. (°C)	80	80	90	25	25	25

Dosierzeit						
(Min.)	30	30	30	30	30	30

Reduktions-						
mittel	kein	kein	kein	Asc.	Asc.	Asc.

Filter-						
rückstand	kein	kein	kein	kein	kein	kein

Restmono-						
mer (ppm)						
EA	5500	3700	2250	1800	1700	900
MMA	220	200	100	70	80	30
AS		<10	<10	<10	<10	<10

EA : Ethylacrylat MMA : Methylmethacrylat AS : Acrylsäure						
Asc.: Ascorbinsäure V.1: Vergleichsversuch 1						

Beispiele 6-10 (B.6-B.10) und Vergleichsversuch 2 (V.2)

Es wurde wie oben für die Beispiele 1-5 und Vergleichsversuch 1 angegeben verfahren, jedoch wurden für die Bei-

spiele 6-10 und V.2 jeweils 500 g der gemäß II b) hergestellte Polymerdispersion PD2 verwendet und die in Tab. 2 angegebenen Nachbehandlungstemperaturen, Initiatoren, Initiatormengen, Wassermengen verwendet. Bei den Beispielen 8-10 wurde die genannte Ascorbinsäurelösung als Reduktionsmittel zugegeben. Bei Vergleichsversuch 2 (V.2) wurde kein Initiator, lediglich Wasser zugefügt. Als Restmonomere wurden entsprechend der anderen Polymerzusammensetzung die Mengen von n-Butylacrylat (BA), Styrol (S) und Acrylsäure (AS) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Beispiel	V.2	B.6	B.7	B.8	B.9	B.10
=====						
Initiator						
Art	kein	A	B	C	D	E
Menge (g)	0	75	15	37	37	7,5

Wasser (g)	100	25	85	33	33	62,5

Nachbeh.						
Temp. (°C)	80	80	90	25	25	25

Dosierzeit						
(Min.)	30	30	30	30	30	30

Reduktions-						
mittel	kein	kein	kein	Asc.	Asc.	Asc.

Filter-						
rückstand	kein	kein	kein	kein	kein	kein

Restmono-						
mer (ppm)						
BA	45000	15000	11000	3000	500	900
S	1580	850	470	350	<10	20
AS		<10	<10	<10	<10	<10

BA : n-Butylacrylat S : Styrol AS : Acrylsäure						
Asc.: Ascorbinsäure V.2: Vergleichsversuch 2						

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung des Restmonomerengehalts in einer durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellten wäßrigen Polymerdispersion durch Nachbehandlung der wäßrigen Polymerdispersion unter Zugabe einer wirksamen Menge eines Initiators oder einer oxydativen Initiatorkomponente eines Redoxinitiatorsystems, wobei in letzterem Fall zusätzlich ein Reduktionsmittel für das Redoxinitiatorsystem und ggf. katalytisch wirksame Metallionen zugegeben werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Initiator oder oxydative Initiatorkomponente eine langkettige Verbindung verwendet wird, die darstellt (a) einen langkettigen, oberflächenaktiven Initiator mit mindestens einer Hydroperoxid-, Peroxo- oder Azogruppierung, oder (b) eine langkettige oberflächenaktive, Hydroperoxid- oder Peroxogruppen enthaltende, durch Oxydation von ggf. modifizierten autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen, Fettalkoholen oder Kohlenwasserstoffen hergestellte Verbindung, wobei diese ggf. auch in situ gebildet werden kann,
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Nachbehandlung als thermisch wirksamer Initiator eine langkettige Peroxo- oder Azogruppen enthaltende oberflächenaktive Verbindung (a) oder eine langkettige, mindestens eine Peroxogruppe enthaltende Verbindung (b) zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Nachbehandlung ein Redoxinitiatorsystem mit einer Reduktionskomponente und einer Oxydationskomponente zugesetzt wird, dessen Oxydationskomponente eine langkettige, oberflächenaktive Verbindung (a) oder (b) mit mindestens einer Hydroperoxidgruppierung ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettige Verbindung (b) in der Restmonomere

enthaltenden wässrigen Polymerdispersion gebildet wird, indem nach Mischen der autoxydierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäure oder Fettsäureverbindung oder des autoxydierbaren Fettalkohols oder Kohlenwasserstoffs die Autoxydation in Gegenwart eines Oxydationsmittels durchgeführt wird.

- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Verbindungen (a) und (b) mehr als 12 Kettenatome aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Verbindungen (a) mit Azogruppen durch Verknüpfung von mindestens einem langkettigen hydrophoben Paraffinrest mit einer Azoverbindung hergestellt sind.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Verbindungen (a) mit Peroxo- oder Hydroperoxidgruppen Umsetzungsprodukte sind von Hydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid mit cyclischen Säureanhydriden von Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die einen Paraffinrest mit mindestens 12 C-Atomen als hydrophoben Rest enthalten.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die langkettigen Verbindungen (b) mit Hydroperoxid- oder Peroxogruppen durch Oxydation von autoxidierbaren Fettsäuren oder Fettalkoholen, die zuvor durch Anlage- rung von 2 bis 20 Molen Ethylenoxid und ggf. anschließende Sulfatierung modifiziert waren, hergestellt sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)